

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090649 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 3/00, 29/22, 29/30, 29/32, H01L 21/316, 27/105 (74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒1600022 東京都新宿区新宿 2-3-10 新宿御苑ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005642 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005) (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-085232 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町 4-1-8 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鯉沼 秀臣 (KOINUMA, Hideomi) [JP/JP]; 〒1670051 東京都杉並区荻窪 3-4-7-8 Tokyo (JP). 松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji) [JP/JP]; 〒2270063 神奈川県横浜市青葉区榎が丘 1-4-3-407 Kanagawa (JP). 高橋 竜太 (TAKAHASHI, Ryota) [JP/JP]; 〒1580095 東京都世田谷区瀬田 1-1-6-24 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF SOLID-PHASE FLUX EPITAXY GROWTH

(54) 発明の名称: 固相フラックスエピタキシー成長法

(57) Abstract: A method of solid-phase flux epitaxy growth in which a thin film with crystal perfection comparable to bulk crystal can be produced at reduced production cost. The method comprises depositing on a basal plate an amorphous thin film composed of a substance capable of epitaxy growth, namely, target substance mixed with a flux of substance capable of forming a eutectic crystal with the target substance without forming of any compound at low temperature of below the eutectic point and thereafter heating the basal plate at temperature not lower than the eutectic point of target substance and flux. The target substance and flux are mixed together by solid-phase reaction, in particular, solid-phase diffusion to thereby form a liquid phase of eutectic condition, and from this liquid phase, the target substance is precipitated and effects epitaxy growth on the basal plate.

(57) 要約: バルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を製造でき、かつ、製造コストが低い、固相フラックスエピタキシー成長法であって、基板上に、エピタキシー成長する物質、すなわち目的物質と、この目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質からなるフラックスとが混合したアモルファス薄膜を共晶点温度未満の低温で堆積し、この基板を目的物質とフラックスの共晶点温度以上の温度で熱処理する。固相反応、すなわち固相拡散によって、目的物質とフラックスが混合し、共晶状態の液相が形成され、この液相から目的物質が析出し基板上にエピタキシー成長する。



WO 2005/090649 A1

明 細 書

固相フラックスエピタキシー成長法

技術分野

本発明は、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長できる固相フラックスエピタキシー成長法に関する。

背景技術

近年、Bi（ビスマス）を構成元素に含む多元系酸化物単結晶薄膜が、次世代の不揮発性強誘電体メモリー材料として注目を集めている。その理由の一つは、Biを構成元素に含む多元系酸化物は一般に大きな自発誘電分極を有し、分極方向を繰り返し反転しても、その誘電特性の劣化が極めて少ないためである。また他の理由は、Biを構成元素に含む多元系酸化物は一般にペロブスカイト型結晶構造を有しているため、多くの物質上にエピタキシー成長し易く、エピタキシー成長した薄膜は欠陥が少ないので、VLSI（Very Large Scale Integrated Circuit）レベルの集積度を有した強誘電体不揮発性メモリー薄膜材料として最適であるためである。

Biを構成元素に含む多元系酸化物の内でも、特に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、自発分極の大きさが優れて大きく、また、単結晶薄膜化し易いために、その分極メカニズムや、欠陥の少ない単結晶薄膜の製造方法が精力的に研究されている（Takeshi Kijima, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 127-130、及び、X. Q. Pan, et al., APPLIED PHYSICS LETTERS VOL. 83, No. 12, 22 September 2003 pp. 2315-2317 参照）。

ところで、薄膜を上記のような超高集積デバイス用材料として使用するためには、転移（dislocation）や結晶粒界（grain boundary）と言った欠陥密度が少なく、かつ、原子レベルで平坦な表面を有する、すなわち結晶完全性の高い薄膜が必要である。このため、従来から、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、レーザーアブレーション法、或いはスパッタリング法と言った気相成長法を

用いた、結晶完全性の高い薄膜の製造技術が研究されてきた。

しかしながら、気相成長法は本来、非熱平衡状態での成長法であるため、結晶粒界や転移等の欠陥を完全に無くすることは困難であり、また、これらの欠陥のために原子レベルで平坦な表面を得ることは困難である。

このため本発明者らは、固相と液相と気相とを共存させた状態で結晶成長する Tri-Phase Epitaxy 法を開発した（日本金属学会誌 第66巻 第4号（2002）284-288参照）。この方法は、基板表面にシード（seed）層を積層し、このシード層上に、目的物質との間に共晶（eutectic）を形成し且つ目的物質との間で化合物を形成しない物質層（以後フラックス層と呼ぶ）を積層し、共晶点温度以上に加熱したフラックス層上に気相成長法により、目的物質を供給しながらエピタキシー成長させる方法である。この方法は、目的物質がフラックス層中で液相となり、この液相から目的物質がシード層に析出してエピタキシー成長するものである。この方法は、液相エピタキシーと同等であり、従って、熱平衡条件からの結晶成長に近く、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有する薄膜を基板上に成長させることができる。また、本発明者らは、この方法を用いて、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した、Biを構成元素に含む多元系酸化物の製造に成功した（特開2005-1987号公報参照）。

発明の開示

ところで、Tri-Phase Epitaxy 法は、目的物質から成る気相、フラックスと目的物質とからなる液相、及びこの液相から析出して基板に成長する固相との三相共存状態を必要とし、成膜装置内で、基板を高温の一定温度、すなわちに共晶点温度以上の一定温度に保って液相状態を維持しつつ気相成長する必要がある。例えば、特開2005-1987号公報の実施例1に示されているように、Bi₄Ti₃O₁₂強誘電体薄膜を約500nm成長するためには、基板温度を700℃で約1時間保持する必要がある。基板温度を高温の一定温度に保持しながら成膜できる成膜装置は、一般に、製造のスループットが小さいか、スループットが大きい装置はコストが高い。このため、Tri-Phase Epitaxy 法は極めて結晶完全性

の高い薄膜が得られるが、極めて低コストの製造方法が要求される強誘電体不揮発性メモリー等の汎用の電子デバイスの製造方法としては、製造コストが高くなるという課題があった。

上記課題に鑑み本発明は、バルク結晶に匹敵する結晶完全性を有する薄膜を製造でき、かつ、製造コストが低い、固相フラックスエピタキシー法を提供することを目的とする。

本発明者らは成膜中に気相、液相及び固相の三相共存状態を維持することなしに、すなわち成膜中に、基板を高温の一定温度に保つことなしに、成膜後の固相反応によって、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を基板上にエピタキシー成長できることを見出し、本発明に到達した。

上記目的を達成するため、本発明の固相フラックスエピタキシー成長法は、基板上に、エピタキシー成長する物質、すなわち目的物質とフラックスとが混合した薄膜を、この混合物質の共晶点温度未満の基板温度で堆積し、この基板を共晶点温度以上、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする。

この方法によれば、次のように作用する。目的物質とフラックス物質とが混合した薄膜は、共晶点温度未満の基板温度で堆積するので、目的物質とフラックス物質とがランダムに混合したアモルファス薄膜になる。このアモルファス薄膜を共晶点温度以上の温度で加熱すれば、自由エネルギーが最小となるように、目的物質とフラックス物質とが固相拡散によって再配列し、目的物質とフラックス物質とからなる共晶が形成される。共晶が形成されるので、目的物質とフラックス物質とが混合した液相が形成されると共に、目的物質が液相から基板上に析出しエピタキシー成長する。エピタキシー成長が完了した後、エピタキシー薄膜上に偏析したフラックス物質を除去することにより、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有したエピタキシー薄膜が得られる。

この方法によれば、従来方法で必要であった、成膜中に共晶状態を維持することが必要でなく、成膜後の固相拡散によって共晶状態を形成すれば良い。従って、成膜する際に基板温度を制御する必要がなく、低コストの装置を使用して一括して大量に成膜でき、例えば、大量生産可能な、CVD (Chemical Vapor Depos

ition)装置が使用できる。また、大型の熱処理装置を利用して成膜後の基板を一括して熱処理することが可能である。従って、低コストで製造できる。また、共晶状態を利用した液相からのエピタキシー成長であるので、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有したエピタキシー薄膜が得られる。

また、本発明の固相フラックスエピタキシー成長法は、目的物質から成る薄膜と、フラックスから成る薄膜とを基板上に積層し、この基板を共晶点温度以上の温度で、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする。

この方法によれば、次のように作用する。目的物質から成る層とフラックス物質から成る層とが積層された基板を、共晶点温度以上の温度で加熱すれば、自由エネルギーが最小となるように、目的物質とフラックス物質とが固相拡散によって再配列し、目的物質とフラックス物質とからなる共晶が形成される。共晶が形成されるので、目的物質とフラックス物質とが混合した液相が形成されると共に、目的物質が液相から基板上に析出し、エピタキシー成長する。エピタキシー成長が完了した後に、エピタキシー薄膜上に偏析したフラックス物質を除去することにより、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有したエピタキシー薄膜が得られる。

この方法によれば、従来方法で必要であった、成膜中に共晶状態を維持することが必要でなく、成膜後の固相拡散によって共晶状態を形成すれば良い。従って、成膜する際に基板温度を制御する必要がなく、低コストの装置を使用して一括して大量に成膜でき、例えば、大量生産可能な、CVD (Chemical Vapor Deposition)装置が使用できる。また、大型の熱処理装置を利用して成膜後の基板を一括して熱処理することが可能である。従って低コストで製造できる。また、共晶状態を利用した液相からのエピタキシー成長であるので、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有したエピタキシー薄膜が得られる。

上記フラックスの量は、エピタキシー成長する薄膜の厚さに応じ、目的物質とフラックスとの組成比が、共晶点組成比になるように選択することが好ましい。このように組成比を選択すれば、熱処理温度が共晶点温度でよいので、より低い温度でエピタキシー成長できる。

上記目的物質は、Biを構成元素に含む多元系酸化物であればよく、そのフラックスは、Biを構成元素に含む多元系酸化物との間で共晶を形成する物質、かつ、Biを構成元素に含む多元系酸化物と化合物を形成しない物質から成る物質であればよい。

Biを構成元素に含む多元系酸化物は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ または $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ であっても良く、フラックスは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ 系の3元組成のフラックスであっても良い。Biを構成元素に含む多元系酸化物が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ である場合に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ 系の3元組成のフラックスは Bi_2O_3 であっても良い。上記基板は、単結晶基板または単結晶薄膜で覆われた基板であれば好ましい。上記単結晶基板または単結晶薄膜は、 SrTiO_3 、 Al_2O_3 、Si、 LaAlO_3 、 MgO または NdGaO_3 であっても良い。

図面の簡単な説明

図1は第1の実施の形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

図2は第1の実施の形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面の形状を示すAFM (Atomic Force Micrometer) 像である。

図3は第2の実施の形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

図4は第2の実施の形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線回折パターンを示す図である。

図5は第2の実施の形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線ロックングカーブ・パターンを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は以下の詳細な説明及び本発明の実施例を示す添付図面によって、よりよく理解されるものとなろう。なお添付図面に示す実施例は本発明を特定又は限

定するものではなく、説明及び理解を容易とするためのものである。

初めに、本発明の第1の実施の形態を説明する。

先ず、エピタキシー成長する物質、すなわち目的物質に最適なフラックスを選択する。フラックスとなる物質は、目的物質と共晶を形成し、かつ、目的物質と化合物を形成しない物質である。

次に、単結晶基板或いは単結晶薄膜で被覆された基板を成膜装置に配置し、目的物質とフラックスが混合した薄膜を堆積する。成膜時の温度は、特に制御する必要はなく、例えば、温度制御無しで室温で成膜しても良い。この薄膜は目的物質とフラックスがランダムに混合したアモルファス薄膜である。この際、目的物質の量とフラックスの量は、目的物質とフラックス物質との共晶点組成比にすることが好ましく、目的物質の必要とする薄膜厚に応じて、フラックスの量を適宜選択する。

成膜方法は、例えばMOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) を用いる場合には、上記アモルファス薄膜を構成する金属元素の有機金属ガス、及びその他の原料ガスの流量を上記アモルファス薄膜の組成比に応じて制御してやればよい。また、スパッタリング法を用いる場合には、上記アモルファス薄膜の組成比を有するターゲットを用いればよい。レーザーアブレーション法を用いる場合は、上記アモルファス薄膜の組成を有するターゲット、或いは目的物質の組成を有するターゲットとフラックスの組成を有するターゲットとを交互にアブレーションしても良い。

次に、目的物質とフラックス物質が混合したアモルファス薄膜を堆積した基板を、熱処理装置に配置して共晶点以上の温度で、且つ、目的物質の融点温度、またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理する。この工程によれば、アモルファス薄膜の目的物質とフラックス物質が固相拡散によって相互に拡散し、自由エネルギーが最小になる混合状態となる。自由エネルギーが最小になる混合状態は、目的物質とフラックス物質とが共晶を形成した状態であり、共晶が形成されるので目的物質とフラックス物質とが混合した液相が形成されると共に、目的物質が液相から基板上に析出し、エピタキシー成長する。目的物質が液相状態でエピタキシー成長するので、このエピタキシー

成長条件は、液相エピタキシーと同様な熱平衡条件に近い成長条件である。従って、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長することができる。

続いて、熱処理装置から基板を取り出し、目的物質の薄膜上に偏析したフラックスを、例えば化学物質により溶解して除去する。化学物質は、フラックスの種類によるが、フラックスは目的物質と化合物を形成しない物質であるので容易に除去することができる。

次に、本発明の第2の実施形態を説明する。

本発明の第2の実施形態は、第1の実施形態における、目的物質とフラックス物質が混合したアモルファス薄膜の代わりに、目的物質から成る薄膜とフラックス物質から成る薄膜とを基板上に積層する点のみが異なる。この場合にも、共晶点以上の温度で、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することによって、目的物質とフラックス物質が固相拡散によって相互に拡散し、自由エネルギーが最小になる混合状態となる。自由エネルギーが最小になる混合状態は、目的物質とフラックス物質とが共晶を形成した状態であり、共晶が形成されるので目的物質とフラックス物質とが混合した液相が形成されると共に、目的物質が液相から基板上に析出しエピタキシー成長する。目的物質が液相状態でエピタキシー成長するので、このエピタキシー成長条件は、液相エピタキシーと同様な熱平衡条件に近い成長条件である。従って、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長することができる。

続いて、熱処理装置から基板を取り出し、目的物質の薄膜上に偏析したフラックスを、例えば化学物質により溶解して除去する。化学物質は、フラックスの種類によるが、フラックスは目的物質と化合物を形成しない物質であるので容易に除去することができる。

本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

初めに第1の実施の形態についての実施例を説明する。

目的物質が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であり、フラックスが Bi_2O_3 である場合を例に取り説明する。

第1の実施形態の方法により、 SrTiO_3 (001) 面基板を用いて、レーザーアブレーション法にて成膜した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 焼結体からなるターゲットと、 Bi_2O_3 焼結体から成るターゲットを交互にアブレーションし、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜換算で約300nm、及び Bi_2O_3 薄膜換算で約300nmを堆積してアモルファス薄膜を得た。成膜時の基板温度は室温であり、また成膜中の酸素の欠損を補うため、67Paの酸素雰囲気中でレーザーアブレーションした。熱処理は、熱処理専用の熱処理炉を用いて、大気中、1000℃、12時間で行った。熱処理炉からの取り出しは、1000℃の熱処理炉から室温の大気中に急冷して取り出した。また、従来方法と比較するため、 Bi_2O_3 フラックスを使用しないことのみが異なる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を作製した。

図1は、第1の実施形態の固相フラックスエピタキシー法で作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。図1(a)は第1の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像で、図1(b)は比較のために作製した従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

図1(a)において、丸い粒子は偏析した Bi_2O_3 粒子で、この粒子の下地が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜である。図からわかるように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面は極めて平坦であり、このことは、結晶粒 (grain) が存在せず、薄膜全体にわたって単結晶であることを示している。また、図1(b)において、楕円型の小さな粒子は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶粒であり、従来方法では多結晶体となり、結晶完全性の高い薄膜が得られないことを示している。

図2は、第1の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面の形状を示すAFM (Atomic Force Micrometer) 像である。図において、ステップ状の平面は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の原子面である。また、AFMによる高さ測定の結果、ステップ間隔は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の半原子層間隔に相当することがわかった。図から、各原子面は原子レベルで平坦であり、原子面が半原子層間隔で連なっていることから、本発明の方法によって作製し

た $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面は原子レベルで平坦であることがわかる。

以上の結果から、第1の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によれば、結晶完全性が極めて高い単結晶薄膜が得られることがわかる。

次に、第2の実施の形態に関する実施例につき、目的物質が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であり、フラックスが Bi_2O_3 である場合を例に取り説明する。

第2の実施の形態の方法により、 SrTiO_3 (001) 面基板を用いて、レーザーアブレーション法にて成膜した。基板温度 700°C 、酸素圧 67Pa の雰囲気中で、基板上に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 焼結体からなるターゲットをアブレーションして約 300nm の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を堆積した。引き続き、基板温度 500°C 、酸素圧 67Pa の雰囲気中で、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜上に Bi_2O_3 焼結体から成るターゲットをアブレーションして、約 300nm の Bi_2O_3 薄膜を堆積した。熱処理は、熱処理専用の熱処理炉を用い、 1300Pa の酸素雰囲気中で、 800°C 、12時間で行った。また、熱処理後の試料の取り出しは、 800°C の熱処理炉から室温の大気中に急冷して取り出した。また、従来方法と比較するため、 Bi_2O_3 フラックスを使用しないことのみが異なる、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を作製した。

図3は第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法により作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。図3(a)は第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法により作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像であり、図3(b)は比較のために作製した従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

図3(a)からわかるように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面は極めて平坦であり、このことは、結晶粒(grain)が存在せず、薄膜全体にわたって単結晶であることを示している。また、図3(b)において、黒い部分は、薄膜に開いた穴であり、従来方法では結晶完全性の高い薄膜が得られないことを示している。また、図2の場合と同様に、AFM像により表面形状を測定したが、図2と同様の像が得られた。このことから、第2の実施の形態の方法によっても原子レベルで平坦な表面が得られることがわかった。

図4は第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線回折(XRD)パターンを示す図である。図4(a)は第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のXRDパターンを、図4(b)は比較のために作製した従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のXRDパターンを示す。●はペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の回折ピークを、○は SrTiO_3 基板の回折ピークを、×は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のペロブスカイト型以外の相の回折ピークを示す。

図4(a)では、ペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の回折ピークと SrTiO_3 基板のピークのみが観測されることから、固相フラックスエピタキシー法によれば、ペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相のみが形成されることがわかる。一方、図4(b)では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のペロブスカイト型以外の相の回折ピークが観測されることから、従来法では、単一層からなる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を形成することが困難であることがわかる。

図5は第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線ロックンクカーブ・パターンを示す図である。図5(a)は第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線ロックンクカーブ・パターンであり、図5(b)は比較のために測定した、従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線ロックンクカーブ・パターンである。測定に用いた回折ピークはペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (0014)面回折ピークである。

図5(a)から、第2の実施形態の固相フラックスエピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の半値幅は約 0.186° と極めて狭く、単結晶であることを示している。一方、図5(b)から、従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の半値幅は 0.286° と大きく、多結晶体であることがわかる。

以上の結果から、本発明の固相フラックスエピタキシー法によれば、結晶完全性が極めて高い単結晶薄膜が得られることがわかる。

なお、本発明は例示的な実施例について説明したものであり、実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された要素によって規定される範囲及びその均等範囲を包含するものとして理解されなければならない。

産業上の利用可能性

本発明の固相フラックスエピタキシー成長法によれば、薄膜でありながらバルク結晶と同等な結晶完全性を有した薄膜が得られ、また、低コストで製造できるので、例えば、VLSIレベルの集積度を有する強誘電体不揮発性メモリーの薄膜の製造方法として用いれば極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に、目的物質とこの目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質でなるフラックスとからなるアモルファス薄膜を、上記目的物質とフラックスとの共晶点温度未満の温度で堆積し、この基板を上記目的物質とフラックスとの共晶点温度以上の温度で、且つ、上記目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする、固相フラックスエピタキシー成長法。

2. 前記フラックスの量は、成長しようとする前記目的物質の量に応じ、上記目的物質とフラックスとの組成比が共晶点組成比になるように選択することを特徴とする、請求の範囲1に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

3. 目的物質と、この目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質でなるフラックスとの共晶点未満の温度で、基板上に上記目的物質から成る薄膜とフラックスから成る薄膜とを積層し、この基板を上記目的物質とフラックスとの共晶点温度以上の温度で、且つ、上記目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする、固相フラックスエピタキシー成長法。

4. 前記フラックスの量は、成長しようとする前記目的物質の量に応じ、上記目的物質とフラックスとの組成比が共晶点組成比になるように選択することを特徴とする、請求の範囲3に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

5. 前記目的物質は、Biを構成元素に含む多元系酸化物であり、前記フラックスは、上記Biを構成元素に含む多元系酸化物との間で共晶を形成し、且つ、化合物を形成しない物質で成るフラックスであることを特徴とする、請求の範囲1～4の何れかに記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

6. 前記Biを構成元素に含む多元系酸化物は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の内の何れかであり、前記フラックスは、 Bi_2O_3 — CuO — TiO 系の3元組成のフラックスであることを特徴とする、請求の範囲5に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

7. 前記Biを構成元素に含む多元系酸化物が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であり、前記 Bi_2O_3 - CuO - TiO 系の3元組成のフラックスは Bi_2O_3 であることを特徴とする、請求の範囲6に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

8. 前記基板は、単結晶基板または単結晶薄膜で覆われた基板であることを特徴とする、請求の範囲1～4の何れかに記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

9. 前記単結晶基板または単結晶薄膜は、 SrTiO_3 、 Al_2O_3 、 Si 、 LaAlO_3 、 MgO 、 NdGaO_3 の内の何れかであることを特徴とする、請求の範囲8に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

図 1

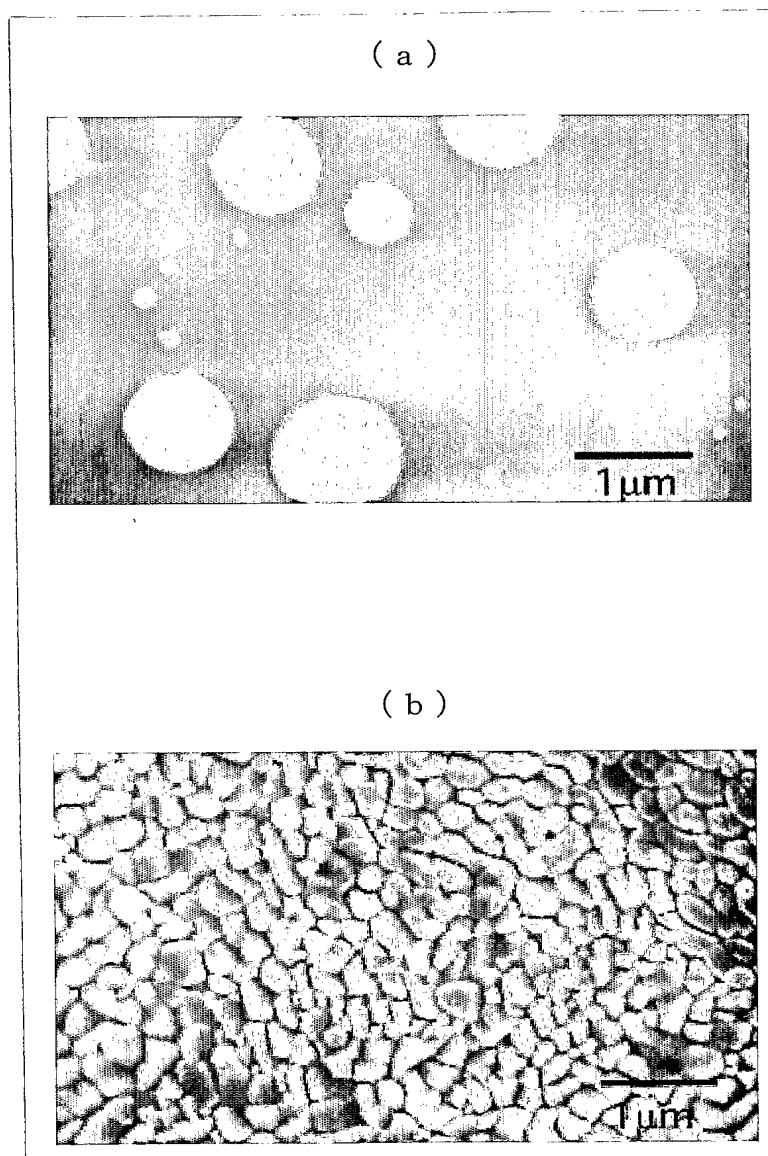


図 2

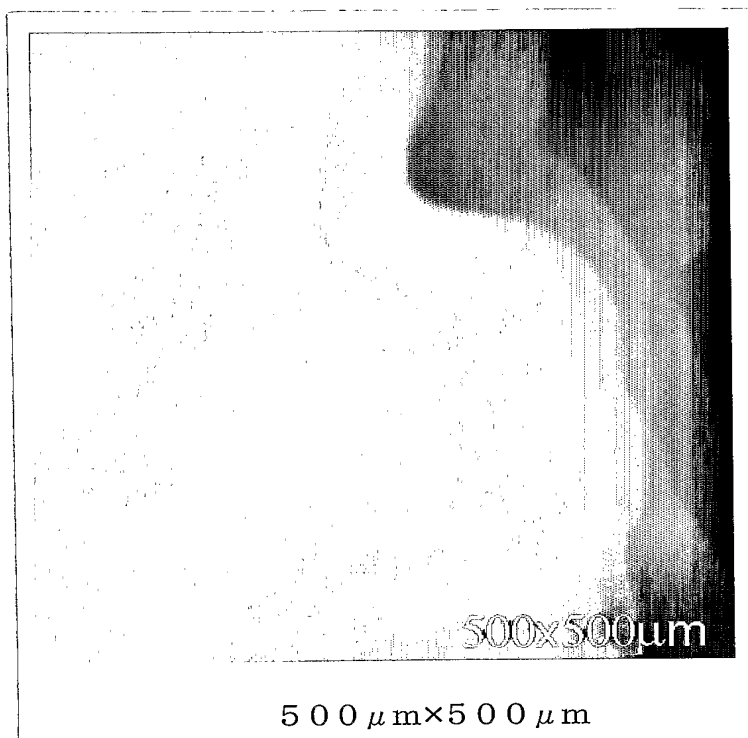


図 3

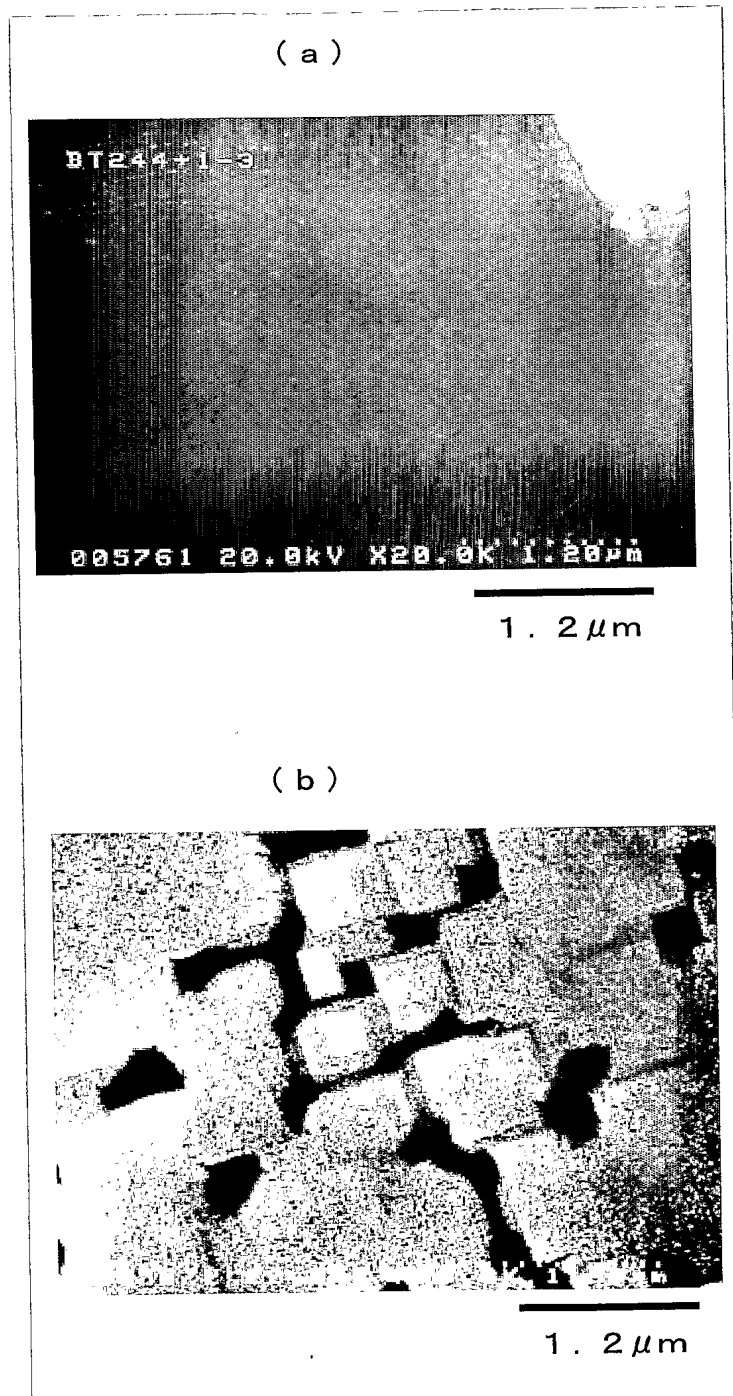
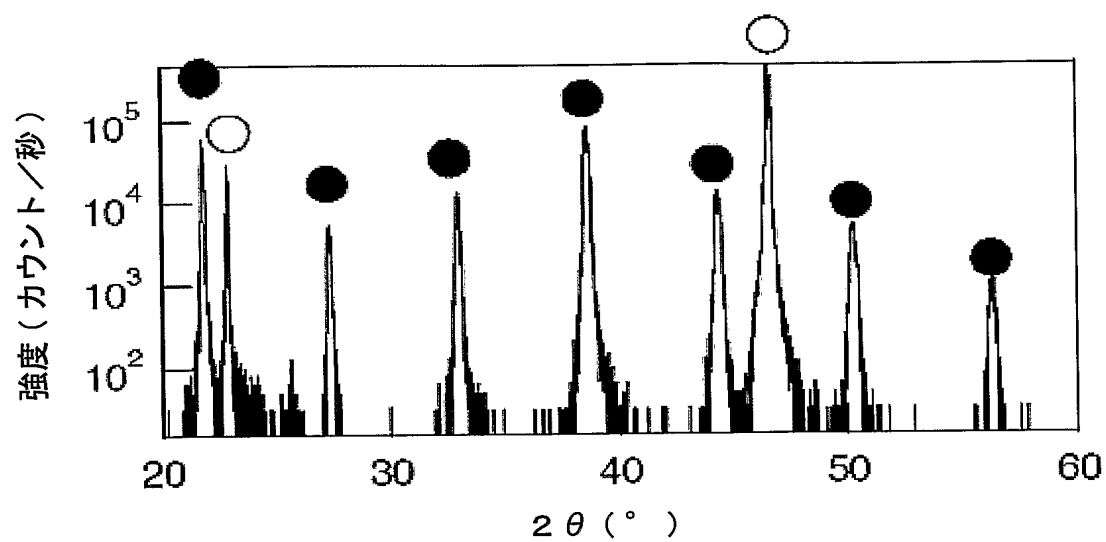


図 4

(a)



(b)

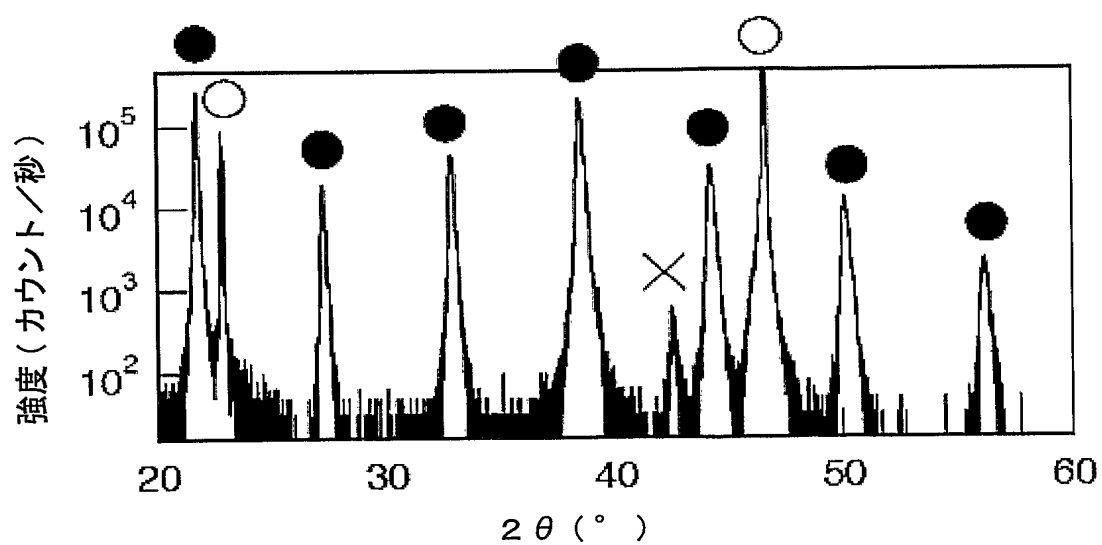
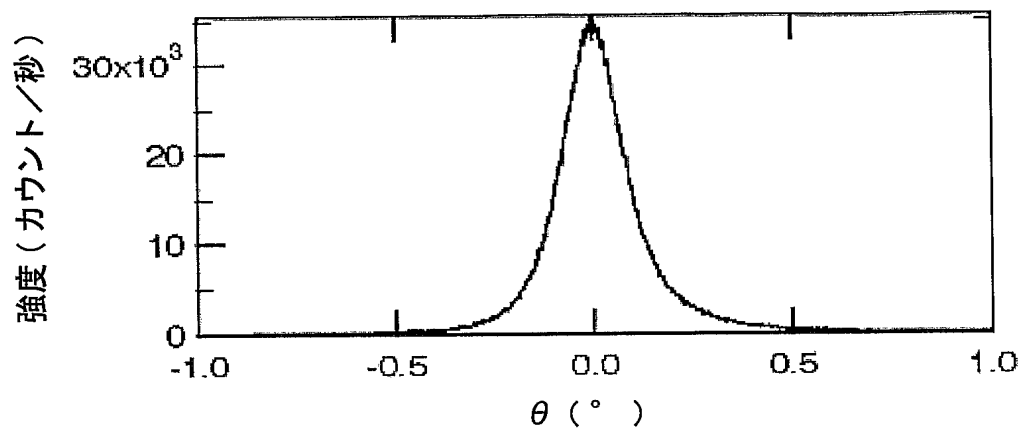
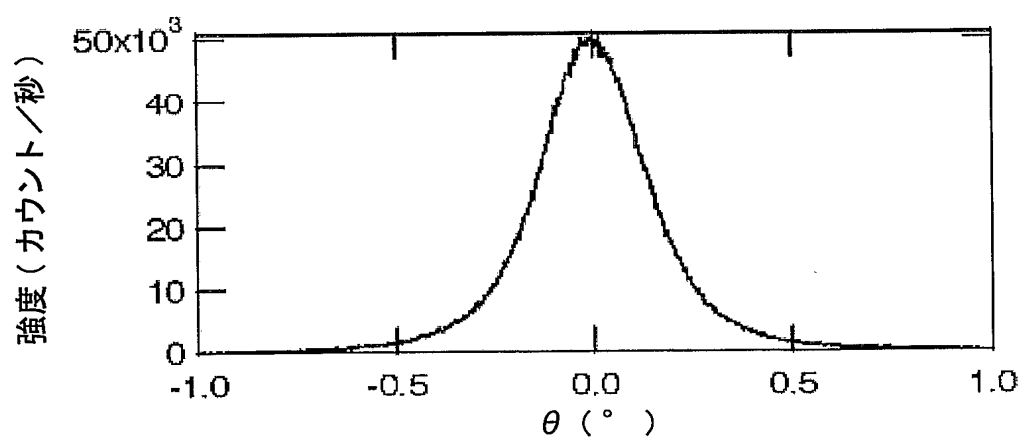


図 5

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C30B3/00, 29/22, 29/30, 29/32, H01L21/316, 27/105

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B3/00, 29/22, 29/30, 29/32, H01L21/316, 27/105

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-064098 A (NEC Corp.), 05 March, 1990 (05.03.90), Claims; page 1, right column, line 19 to page 2, upper left column, line 8; examples 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 02-289496 A (Tosoh Corp.), 29 November, 1990 (29.11.90), Claims; page 2, upper left column, line 9 to upper right column, line 5; lower left column, lines 6 to 8; examples 1 to 5 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2005 (20.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005642

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-057535 A (TDK Corp.), 03 March, 1995 (03.03.95), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0006] to [0009], [0015] (Family: none)	1-9
A	JP 07-126834 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), Claims 1 to 3; Par. No. [0006]; examples 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 2002-068893 A (Japan Science and Technology Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0010] to [0012], [0029] to [0032]; examples 1, 2 & US 2004/0029737 A1 & EP 1314800 A1 & WO 02/018678 A1	1-9
P,A	JP 2005-001987 A (Japan Science and Technology Agency et al.), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0016] to [0019]; examples 1, 2 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B3/00, 29/22, 29/30, 29/32, H01L21/316, 27/105

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B3/00, 29/22, 29/30, 29/32, H01L21/316, 27/105

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JOIS), Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 02-064098 A (日本電気株式会社) 1990.03.05, 特許請求の範囲, 第1頁右欄第19行~第2頁左上欄第8行, 実施例1,2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 02-289496 A (東ソー株式会社) 1990.11.29, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第9行~右上欄第5行, 左下欄第6-8行, 実施例1-5 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3 4 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 07-057535 A (ディーディーケイ株式会社) 1995. 03. 03, 請求項 1-5, 段落【0006】～【0009】 , 【0015】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 07-126834 A (株式会社日本製鋼所) 1995. 05. 16, 請求項 1-3, 段落【0006】 , 実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-068893 A (科学技術振興事業団) 2002. 03. 08, 請求項 1-8, 段落【0010】～【0012】 , 【0029】～【0032】 , 実施例 1, 2 & US 2004/0029737 A1 & EP 1314800 A1 & WO 02/018678 A1	1-9
P, A	JP 2005-001987 A (独立行政法人科学技術振興機構 外 1 名) 2005. 01. 06, 請求項 1-6, 段落【0016】～【0019】 , 実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-9